

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-229547
(43)Date of publication of application : 12.09.1990

(51)Int.Cl.

B01J 21/06
B01D 53/36
B01D 53/36
B01J 23/34
B01J 23/40
B01J 35/04

(21)Application number : 01-297456

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU
KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 17.11.1989

(72)Inventor : MITSUI KUCHIRO
ISHII TORU
SANO KUNIO
INOUE AKIRA

(30)Priority

Priority number : 36329602 Priority date : 25.11.1988 Priority country : JP
36329829 28.11.1988 JP

(54) CARRIER FOR CATALYST OF EXHAUST GAS TREATMENT, PRODUCTION THEREOF
AND CATALYST FOR EXHAUST GAS TREATMENT INCORPORATING THIS CARRIER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a carrier having thermal stability and chemical stability by constituting the a carrier of the multi-component oxide of Ti and Zr having a crystalline structure of ZrTiO₄.
CONSTITUTION: Substance incorporating titanium compd. and zirconium compd. is heat-treated at 600-1000° C. Thereby the multi-component oxide of titanium and zirconium is produced which has a crystalline structure of ZrTiO₄ and is utilized as a carrier for a catalyst of exhaust gas treatment. The multi-component oxide is occupied at 10wt.% preferably 20wt.% in the carrier. This carrier obtained in such a way is made excellent in thermal stability and chemical stability. Both an organic compd. showing harmfulness and offensive odor and a combustible compd. such as carbon monoxide are completely oxidized thereby.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

16. 触媒活性成分を構成する元素のうち、マンガ、鉄、クロム、バナジウム、モリブデン、セリウム、コバルト、ニッケル、タングステン、銅、スズおよび鉛よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素の使用量が化合物として0〜30重量%であり、かつ金、白金、パラジウム、ロジウム、ルチニウムおよびイリジウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素の使用量が金属として0〜10重量%である(ただし、両者の合計は30〜0.01重量%である)請求項15に記載の触媒。
17. 担体が複数の貫通孔を有する一体構造に成形せしめられてなる請求項14に記載の触媒。
18. 貫通孔の相当直径が1.5〜12μmおよび開口率が60〜90%の範囲にある請求項17に記載の触媒。
19. ZrTiO₃なる結晶構造を有するタンコンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有する無機耐火性酸化物よりなる担体に触媒成分としてマンガ、鉄、クロム、バナジウム、モリブデン、セリウム、コバルト、ニッケル、タングステン、スズ、銅、

請求項7に記載の方法。
12. タタン化合物およびジルコニウム化合物を含有する物質を共沈法を用いて生成せしめてなる請求項11に記載の方法。
13. 貫通孔の相当直径が1.5〜12μmおよび開口率が60〜90%の範囲にある請求項11に記載の方法。
14. ZrTiO₃なる結晶構造を有するタンコンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有する無機耐火性酸化物よりなる担体に、触媒活性成分としてマンガ、鉄、クロム、バナジウム、モリブデン、セリウム、コバルト、ニッケル、タングステン、銅、スズ、鉛、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルチニウムおよびイリジウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属または化合物を担持したことを特徴とする排ガス処理用触媒。
15. 触媒活性成分が金属または化合物として30〜0.01重量%であり、また担体成分が酸化物として70〜99.99重量%である請求項14に記載の触媒。

22. 担体が複数の貫通孔を有する一体構造に成形せしめられてなる請求項19に記載の方法。
23. 貫通孔の相当直径が1.5〜12μmおよび開口率が60〜90%の範囲にある請求項22に記載の方法。
24. 排ガスの処理は150〜800℃の温度および1,000〜200,000 hr⁻¹の空間速度で行なわれる請求項19に記載の方法。
25. 排ガスが触媒化性物質含有ガスである請求項24に記載の方法。
26. 排ガスが触媒化性物質含有ガスである請求項24に記載の方法。
27. 触媒化性物質が炭素酸化物である請求項26に記載の方法。
28. 炭素酸化物1容積当り0.5〜3容積部のアノモニオの存在下に処理が行なわれる請求項27に記載の方法。
3. 発明の詳細な説明
<産業上の利用分野>
本発明は排ガス処理用触媒、その製造方法

銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルチニウムおよびイリジウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属または化合物を担持したことを特徴とする排ガス処理用触媒の存在下に、排ガスを処理することによりなる排ガスの処理方法。
20. 触媒活性成分が金属または化合物として30〜0.01重量%であり、また担体成分が酸化物として70〜99.99重量%である請求項19に記載の方法。
21. 触媒活性成分を構成する元素のうち、マンガ、鉄、クロム、バナジウム、モリブデン、セリウム、コバルト、ニッケル、タングステン、銅、スズおよび鉛よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素の使用量が化合物として0〜30重量%であり、かつ金、白金、パラジウム、ロジウム、ルチニウムおよびイリジウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素の使用量が金属として0〜10重量%である(ただし、両者の合計は30〜0.01重量%である)である請求項20に記載の方法。

④ 日本国特許庁(JP) ⑤ 特許出願公開
⑥ 公開特許公報(A) 平2-229547
⑦ 特許番号 特開平2(1990)9月12日
B 01 J 21/06 8017-4C
B 01 D 53/38 8516-4D
B 01 D 53/38 8516-4D※
審査請求 未請求 請求項の数 28 (全11頁)

⑧ 発明の名称 排ガス処理用担体、その製造方法ならびに該担体を含有してなる排ガス処理用触媒
⑨ 特 許 平1-297456
⑩ 出 願 平1(1989)11月17日
⑪ 優先権主張 ⑫ 昭63(1988)11月25日⑬ 日本(JP)⑭ 特願 昭63-296023
⑮ 発 明 者 三 井 紀 一 郎 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内
⑯ 発 明 者 石 井 徹 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内
⑰ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
最終頁に続く

1. 発明の名称
排ガス処理用担体、その製造方法ならびに該担体を含有してなる排ガス処理用触媒
2. 特許請求の範囲
1. ZrTiO₃なる結晶構造を有するタンコンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有する無機耐火性酸化物よりなる排ガス処理用担体。
2. 複合酸化物の担体中に占める割合が10重量%以上である請求項1に記載の担体。
3. 複合酸化物の担体中に占める割合が20重量%以上である請求項1に記載の担体。
4. 担体成分の組成がTiO₂として20〜90モル%およびZrO₂として80〜10モル%である請求項2に記載の担体。
5. 担体が複数の貫通孔を有する一体構造に成形せしめられてなる請求項1に記載の担体。
6. 貫通孔の相当直径が1.5〜12μmおよび開口率が60〜90%の範囲にある請求項5に記載の担体。
7. タタン化合物およびジルコニウム化合物を含有する物質を60.0°〜1,000℃の温度で熱処理することによりZrTiO₃なる結晶構造を有するタンコンおよびジルコニウムの複合酸化物を生成せしめることによりなる排ガス処理用担体の製造方法。
8. 複合酸化物の担体中に占める割合が10重量%以上である請求項7に記載の方法。
9. 担体成分の組成がTiO₂として20〜90モル%およびZrO₂として80〜20モル%である請求項8に記載の方法。
10. タタン化合物およびジルコニウム化合物を含有する物質を共沈法を用いて生成せしめてなる請求項7に記載の方法。
11. タタン化合物およびジルコニウム化合物を含有する物質を60.0°〜1,000℃の温度で熱処理することによりZrTiO₃なる結晶構造を有するタンコンおよびジルコニウムの複合酸化物を生成せしめてなる物質を含有する担体を用いて複合酸化物を有する一体構造に成形することによりなる

ならびに該組体を含有してなる排ガス処理用触媒に関する。さらに、詳しく述べると、本発明は、熱安定性および化学安定性を有する排ガス処理用触媒用組体、その製造方法ならびに該組体を含有してなる有害もしくは腐蝕を呈する有害化合物および一酸化炭素などの可燃性化合物を含有する排ガスを完全酸化し、排ガス中よりこれらの有害物質を除去浄化する触媒、あるいは内燃機関からの排ガスの浄化用触媒、ボイラ、ガスタービン、加熱炉及び各種工業プロセスから発生する排ガスに含有される有害化合物（以下 H_2O とすることもある）にアンモニアを加えて、層状的に反応させることにより除去する触媒に関する。

<従来の技術>

近年印刷、塗装、樹脂加工等の工場から発生する有害燃料系排ガス、ゴミ焼却炉、スクラップヤシロ等から発生する腐蝕排ガスまたは石油化学プラントから発生する有害系プラント排ガスが環境衛生上問題となっており、公害防止の観点からこれら排ガスの浄化が急務とされている。

る必要があった。また、酸性物質に對する耐久性を上げる目的でチタニア系複合酸化物組体を用いているものもあるが、不可逆的熱収縮等の耐熱性の点から充分なものではなかった。

また、排ガス中の有害酸化物除去法としては、大別して吸着法、吸収法及び接触還元法などがあるが、接触還元法が排ガス処理量が大きく、かつ、成水処理も不用であり、技術的、経済的にも有利である。

接触還元法には還元剤としてメタン、LPG等の炭化水素、水素あるいは一酸化炭素を用いる非選択的還元法と還元剤としてアンモニアを用いる選択的還元法とがある。後者の場合高濃度の酸素を含む排ガスでも有害酸化物を選択的に除去でき、また使用する還元剤も少量ですむため経済的でもあり、極めて有利な有害酸化物除去法となっている。

現在、最も多く工業的に使用されている触媒は酸化チタンを組体としており、例えば、バナジウム、タンタム、モリブデン、鉄などをチタン

と結合させた酸化物、あるいは一部酸化物からなる触媒は排ガス中に共存する SO_x 、酸素、炭酸ガス、水蒸気などによって有害酸化物還元活性に影響を受けやすいばかりか、活性アルミナを基材とする触媒に比べ活性もよく、耐熱性にも優れているためアンモニアを還元剤とする選択的接触還元法において、用いられる触媒のなかで主流となっている。

しかしながら、上述した酸化チタンを組体とする触媒は耐熱性が低く、本発明者らが検討したところによれば $300\sim400$ ℃の温度範囲で長時間使用すると、組体の比表面積が減少し、組体成分の結晶化が起る。このため触媒活性が低下する欠点を有している。これらの排ガスを対象とする有害酸化物用触媒の性能としては、従来の触媒以上の耐熱性を具備することが必要である。

一方、ガスタービン、製鋼用平炉およびガラス溶融炉等からの有害酸化物含有排ガスは $500\sim600$ ℃の高温であり、また通常のボイラーでも条件によっては 400 ℃以上の高温の排ガスのも

のもある。
く発明が解決しようとする課題>
したがって、本発明の目的は、新規な排ガス処理用組体、その製造方法および該組体を含有してなる排ガス処理用触媒を提供することにある。本発明の他の目的は、排ガス処理用組体に必要でない性質である熱安定性および化学安定性を有する組体、その製造方法ならびに該組体を含有してなる有害もしくは腐蝕を呈する有害化合物および一酸化炭素などの可燃性化合物を含有する排ガスを完全酸化し、排ガス中よりこれらの有害物質を除去浄化する触媒を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記の点に附み、耐熱性が高く、有害酸化物除去においてこれら従来品に比して中程度の温度域で使用できるとともに、最期間にわたって強度的、化学的安定性を有する組体および触媒を提供することにある。本発明の別の目的は前記組体の製造方法も提供することにある。
く課題を解決するための手段>

これらの目的は、 $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有する無酸耐火性酸化物よりなる組体、触媒成分としてマンガニウム、鉄、クロム、バナジウム、モリブデン、セリウム、コバルト、ニッケル、タンタム、ステン、銅、スズ、鉛、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルチニウムおよびイリジウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属または化合物を保持したことを特徴とする排ガス処理用触媒を有している。

一方、我々はチタン化合物およびジルコニウム化合物の混合物を $600\sim1,000$ ℃、好ましくは $650\sim900$ ℃の温度範囲で加熱することにより $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を生成させることができ、これが排ガス処理用組体の成分として使われていることを知見した。

この $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有してなる組体の製造方法としては、チタン化合物およびジルコニウム化合物を含有する物質を $600\sim1,000$ ℃、好ましくは $650\sim900$ ℃の温度で熱処理することにより前記複合酸化物を生成せしめる方法

これらの目的は、 $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有する無酸耐火性酸化物よりなる排ガス処理用組体により達成される。

これらの目的は、チタン化合物およびジルコニウム化合物を含有する物質を $600\sim1,000$ ℃の温度で熱処理することにより $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を生成せしめることによりなる排ガス処理用組体の製造方法によっても達成される。

これらの目的は、 $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有する無酸耐火性酸化物よりなる組体に触媒活性成分としてマンガニウム、鉄、クロム、バナジウム、モリブデン、セリウム、コバルト、ニッケル、タンタム、ステン、銅、スズ、鉛、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルチニウムおよびイリジウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属または化合物を保持したことを特徴とする排ガス処理用触媒によっても達成される。

酸化ジルコニウムを単に混合したものではなく、チタンおよびジルコニウムがいわゆる二元系複合酸化物を形成することによりその特異な物性が発現するものと認めることのものである。この複合酸化物は低温での焼成ではX線回折による分析の結果、非晶質もしくはほぼ非晶質に近い微細構造を有している。

一方、我々はチタン化合物およびジルコニウム化合物の混合物を $600\sim1,000$ ℃、好ましくは $650\sim900$ ℃の温度範囲で加熱することにより $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を生成させることができ、これが排ガス処理用組体の成分として使われていることを知見した。

この $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有してなる組体の製造方法としては、チタン化合物およびジルコニウム化合物を含有する物質を $600\sim1,000$ ℃、好ましくは $650\sim900$ ℃の温度で熱処理することにより前記複合酸化物を生成せしめる方法

が好ましい。

加熱温度が600度未満では充分に 2α と 2β の結晶構造を持たせられない。また、1,000度を超えると酸化物の比表面積が著しく低下し、阻体成型性および阻体強度の低下を招く。

さらに上記チタン化合物およびジルコニウム化合物を含有する物質は混合法、合浸法等を用いてもできるが、共沈法を用いて生成させることが好ましい。これは共沈法により生成させたチタンとジルコニウムとの化合物は予め緊密な化合物を形成しているためである。これを上記熱処理することにより、全体的に均一な阻体とすることができ、この阻体性質の長所を充分に引き出すことが出来る。

なお、 2α と 2β なる物質はX線回折により同定することができる。(Mc Cleese, R. F. etc., "1982 Powder Diffraction File, Inorganic Phases, Alphabetical Index", JCPDS International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, 1982参照)。

採用することができ、また、前記のとおり特定された組成からなるものを α -アラミナ、 γ -アラミナ等の成型体に用いたものも採用できる。

筒の形状のなかでも、 2α と 2β なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有してなる阻体の熱による結晶構造変化、熱収縮が少ないことより、特にハニカム構造阻体とし場合に利点が多い。特にハニカム構造に遇した阻体が得られることを見いだした。すなわち、ハニカム構造阻体において重要な要素となる熱による寸法変化が小さく、耐熱性が向上するとともに熱衝撃に対する耐入性も高くなるためである。これはスタートアップ時の急激な昇温や昇降温の繰り返し、高温での連続反応にも耐えられることを意味する。また、この阻体は筒の中に含まれることの多い複合酸化物等の融性物質等に対する化学的安定性が高く、かつBET比表面積も広いため優れた排ガス処理阻体用ハニカム構造阻体となる。特に複合酸化物除去用触媒においてはBET比表面積に融性活性が大きく影響されるので、本発明の阻体

阻体成分の前記熱安定性および化学安定性も寄与して耐久性に優れ、低圧力損失であり、かつ、排ガス中にダスト分が含まれている場合にも目詰まりを生じることなく長期にわたって高性能を維持することができる。

また、本発明の排ガス処理阻体用ハニカム構造阻体を製造する好ましい方法としては、チタン化合物およびジルコニウム化合物を含有する物質を600〜1000度、特に660〜900度の温度で熱処理することにより 2α と 2β なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を予め生成せしめてなる物質を含有する阻体を調整し、この阻体を用いてハニカム構造阻体を成型することが好ましい。これは複合酸化物が 2α と 2β なる結晶構造を形成する際に体積変化を起こすため、成型前に予め熱処理する事によってそれによる成型体の割れや収縮を起こりにくくするためである。

本発明で使用する触媒における各成分の比率は阻体成分が酸化物として70〜99.99重量%、特に80〜99.99重量%であり、融性活性成分が金

とともに、触媒の長期安定性を増し、さらに活性にも良い影響を与える。

本発明の触媒の調製法を述べると、以下の方法が挙げられるが、特にこれらの調製法に限定されるものではないことはもちろんである。阻体成分の阻体を成型、乾燥、焼成して予め触媒阻体とし、合浸法によりこれに融性活性成分の金属塩溶液を阻持、焼成して触媒とすることができ、また、融性活性成分として挙げた遷移金属、貴金属などの活性成分を含む水溶液に上記阻体成分の粉体を加えてよく混合し、これを直接成型した後、焼成して触媒とすることもできる。

以下にさらに詳しく、本発明の阻体および触媒の製造方法について説明する。

本発明の 2α と 2β なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有する阻体を調製するには、まずチタン源として酸化チタン(anatase)、チタン酸類などの融性チタン化合物および酸類チタン、テトラゾロプロピルチタネートなどの有融性チタン化合物などから選ぶこと

源または化合物として30〜0.01重量%、特に20〜0.01重量%であることが適当である。

融性活性成分を構成する元素の内、マンガン、鉄、クロム、バナジウム、モリブデン、セリウム、コバルト、ニッケル、タンタム、銅、スズおよび銀よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素の使用量は、化合物(例えば酸化物)として0〜30重量%、好ましくは0〜20重量%であり、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテチウムおよびイリジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素の使用量は金属として0〜10重量%、好ましくは0〜5重量%である(但し、両者の合計量は30〜0.01重量%である。)。なお、阻体成分と融性活性成分との合計量は100重量%である。融性活性成分が上記範囲未満の量では排ガス処理活性が不十分であり、また、融性活性成分が、上記範囲を超える量では原料コストが高くなり相応した効果が期待できない。一方、阻体成分を上記範囲以内にすることにより融性活性が向上してハニカム形状の成型が容易になる

ができ、またジルコニウム源としてはオキソニウム、ジルコニウム、酸ニウム、酸ニウム、酸ニウムなどの融性ジルコニウム化合物および酸ニウム、酸ニウムなどの有融性ジルコニウム化合物のなかから選ぶことができる。

そして、好ましい調製法としては、以下の方法が挙げられる。

(I) 酸化チタンをオキソニウムと共に混合し、アンモニアを添加して触媒を生成せしめ、この触媒を乾燥、焼成後600〜1,000度、好ましくは660〜900度で加熱せしめる方法。

(II) 酸化チタンに酸ニウムを添加し、熱加水分解反応せしめて触媒を生成させ、これを乾燥、焼成後600〜1,000度、好ましくは660〜900度で加熱せしめる方法。

(III) チタン酸に酸ニウムを添加し、加熱して熱分解せしめ、ついで600〜1,000度、好ましくは660〜900度で加熱せしめる方法。

以上の好ましい方法のうちとくに(II)の方法

状等に成型する。

成型物を50〜120℃で乾燥後、300〜800℃で、好ましくは350〜600℃で、1〜10時間好ましくは2〜6時間空気を流通下で焼成して融媒を得ることができる。

融媒活性成分の出発原料としては、酸化物、水酸化物、無機酸塩、有機酸塩などが挙げられ、例えばアンモニウム塩、リン酸塩、硫酸塩、硫酸塩またはハロゲン化物などから適宜選ばれる。

TiO₂-ZrO₂にマンガン、鉄、ニッケル、クロム、バナジウム、モリブデン、コバルト、タンタム、セリウム、珪、スズ、鉛、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムおよび/またはイリジウムを添加して融媒化する場合、上記金属塩の水溶液をTiO₂-ZrO₂成型体に含浸させて担持した後、乾燥、焼成することにより融媒とすることができ。

また、TiO₂-ZrO₂粉体に上記金属塩の水溶液を成型助剤と共に加入、混練成型する方法を採用できる。

また、TiO₂-ZrO₂粉体に上記金属塩の水溶液を成型助剤と共に加入、適量の水を添加しつつ混合、混練し、押し出し成型で球状、ペレット状、板状、ハニカム

なる複素性物質を含む積層構造の組成としては、特に限定されるものではないが、例えば通常50:10〜3,000ppm、酸量1〜20重量%、炭酸ガス1〜15重量%、水蒸気5〜20重量%、炭酸0〜30g/Nm³、および重炭酸化物(主にH₂O)50〜1,000ppmの程度に含有するものである。

これらのガスは、通常のボイラー排ガスの範囲に入るものであるが、とくにその組成範囲を限定する必要はないものである。本発明の融媒はたとえば、SO₂を含まない含重炭酸化物排ガスおよびハロゲン化合物を含む含重炭酸化物排ガスなどの排ガスをも処理することができるからである。

また、処理条件としては排ガスの種類、性状によって異なるが、まず、アンモニア(NH₃)の添加量は、重炭酸化物1重量部に對して0.5〜3重量部が好ましい。例えばボイラーの排ガス組成では重炭酸化物のうちの大部分H₂Oであるので、H₂O:NH₃のモル比1:1の近辺が特に好ましい。過剰のNH₃は未反応分として排出されないよう留意しなければならぬからである。さらに未反応NH₃を強力

が好ましく、この方法は具体的に以下のごとく実施される。すなわち、上記チタンおよびジルコニウム源の化合物をTiO₂とZrO₂のモル比が所定量になるようとり、融媒の水溶液状態でチタンおよびジルコニウムを酸化物換算して1〜100g/lの濃度として10〜100℃に保つ。その中へ攪拌下、中和剤としてアンモニア水を滴下し、10分間いし3時間pH5〜10にて、チタンおよびジルコニウムよりなる共炭化合物を生成せしめ、伊期し、よく洗滌したのち80〜140℃で1〜10時間乾燥し、600〜1,000℃で、好ましくは660〜900℃で0.5〜10時間加熱する方法である。

上記の方法で調製されたZrTiO₄なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有する固体(以下TiO₂-ZrO₂とする。)を用いて、以下に示す方法により完成融媒が得られる。一例を示せば、TiO₂-ZrO₂粉体を成型助剤と共に加え、適量の水を添加しつつ混合、混練し、押し出し成型で球状、ペレット状、板状、ハニカム

また、TiO₂-ZrO₂粉体に上記金属塩の水溶液を混合、乾燥、焼成することにより予め融媒粉体とし、これをスラリー化して、α-Al₂O₃、γ-Al₂O₃、イト等の成型体に浸漬担持して融媒とする方法も採用できる。

本発明による融媒は、塗装、樹脂加工等の工場から発生する有機溶剤系排ガス、ゴミ焼却炉、スクラップ焼却炉等から発生する悪臭排ガス、石油化学プラントから発生する有機系プラント排ガス等のように、炭化水素、重炭酸化物等の複合性物質を主たる組成成分とする排ガスや、ボイラー排ガス等のように重炭酸化物(主にH₂O)等の複合性物質を主たる組成成分とする排ガス等の組成に用いられる。

処理速度は150〜800℃で、好ましくは200〜700℃であり、空間速度は1,000〜200,000hr⁻¹、好ましくは3,000〜100,000hr⁻¹である。圧力は特に限定されないが0.01〜10kg/cm²の範囲が好ましい。

また、本発明の融媒が使用される処理の対象と

成の融媒チタニルの硫酸水溶液64ℓに添加しつつよく混合した。これを温度約30℃で維持しつつよく攪拌しながらアンモニア水を徐々に滴下し、pHが7になるまで加え、共炭化合物を生成させた。さらにそのまま放置して15時間静置した。次いで、ろ過、水洗後200℃で10時間乾燥した後、120℃で3時間空気を流通下で乾燥した。得られた粉体(12-1とする)の組成はTiO₂:ZrO₂=7:3(モル比)であり、BET比表面積は30m²/gであった。この粉体のX線回折にはZrTiO₄なる結晶構造を示すピークが見られた。

水9.5ℓと前記の粉体20kgさらに炭粉800gを加えて混合し、ニーダーでよく攪り合わせた。これを孔径(貫通孔の相当直径)4mmで開口率が70%の格子状ハニカム構造に押し出し成型して120℃で6時間乾燥した後、450℃で6時間焼成した。

かくして得られた成型体を塩化パラジウム水溶液に含浸し、ついで120℃で6時間乾燥し、400℃で3時間焼成し、Pdを0.8重量%含有

水40ℓに溶解させた硝酸ジルコニル(ZrO(NO₃))・2H₂O)1ℓを硫酸化チタンケン・キ(硫酸化チタン酸含有量15重量%)124ℓに加えて、ニーダー内で加熱しながらよく混合させた後、乾燥し、770℃で3時間焼成した。得られた粉体(12-3とする)の組成はTiO₂:ZrO₂=85:15(モル比)であり、BET比表面積は15m²/gであった。この粉体のX線回折にはZrTiO₄なる結晶構造を示すピークがみられた。

この12-3粉体と塩化白金酸を用いて実施例1に準じてPdを0.1重量%含有し、孔径(貫通孔の相当直径)2.6mmで開口率73%の格子状ハニカム構造融媒を得た。

比較例1
粉体の焼成が500℃で5時間である以外は実施例1に準じて組成がTiO₂:ZrO₂=7:3(モル比)であり、BET比表面積は110m²/gであった。この粉体のX線回折にはZrTiO₄なる結晶構造を示すピークは見られなかった。さらにこの粉体を用いて実施例1に準じてPdを0.8重量%含

有し、実施例1の触媒と同一形状の触媒を得た。
比較例2

BET比表面積が120m²/gである活性7ルミナ粉体を用いて実施例1に準じてPdを0.8重量%含有し、実施例1の触媒と同一形状の触媒を得た。

実施例4

実施例1〜3および比較例1、2の各触媒につき、次のような方法で触媒活性試験を行なった。各触媒を格子状断面が40mm角、長さ500mmに切り出し、50mm内のステンレス製反応管に充填した。この反応管を電気炉で250℃に加熱し、下記組成の合成ガスを空間速度20,000hr⁻¹で触媒層に導入し、一酸化炭素(CO)と炭化水素(HC)の初期と8,000hr耐久後の完全燃化率を測定した。また、触媒の軸方向の圧強度も初期と耐久後を測定し、触媒強度変化率(耐久後強度/初期強度)を求めた。得られた結果を表1に示す。

触媒	CO完全燃化率(%)	HC完全燃化率(%)	8000hr後		初期		比較例1触媒	比較例2触媒	比較例3触媒	比較例4触媒	比較例5触媒
			初期	後	初期	後					
実施例1触媒	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
実施例2触媒	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
実施例3触媒	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
実施例4触媒	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
実施例5触媒	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
比較例1触媒	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
比較例2触媒	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
比較例3触媒	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
比較例4触媒	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
比較例5触媒	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

合成ガス組成

プロピレン	1,000 ppm
SO ₂	500 ppm
CO	1.5 容量%
O ₂	15 容量%
CO ₂	10 容量%
H ₂ O	10 容量%
N ₂	残り

水8.5gと実施例2で得られたTi-2粉体20kg、さらに炭粉800g加えて混合し、ニーダーでよく練り合わせた。これを孔径(貫通孔の相当直径)3mmで開口率72%の格子状ハニカム構造に押出成型して120℃で6時間乾燥した後、450℃で6時間焼成した。

かくして得られた成型体をタンダステン触媒層液に浸漬し、ついで120℃で6時間乾燥し、400℃で6時間焼成し、炭化物として重量比で(Ti-2):WO₃=95:5の組成の触媒を得た。

比較例3

粉体の組成が500℃で5時間である以外は実施例5に準じて組成がTiO₂:ZrO₂=8:2(モル比)であり、BET比表面積は140m²/gである触媒を得た。この粉体のX線回折にはZrTiO₄なる結晶構造を示すピークは見られなかった。次にこの粉体を用いて実施例1に準じて実施例5の触媒と同一形状の触媒を得た。

比較例4

市販のフナターゼ型TiO₂の粉末を用いて、実施

なお、炭素燃化物除去率(%) =
$$\left(1 - \frac{\text{出口の炭素燃化物濃度}}{\text{入口の炭素燃化物濃度}}\right) \times 100$$
 で計算した。

表 2

触媒	NOx除去率(%)		触媒強度変化率	
	初期	後	4000hr後	4000hr後/初期
実施例5触媒	98	98	98	1.1
実施例6触媒	95	95	95	1.0
比較例3触媒	98	98	65	0.2
比較例4触媒	96	51	0.3	

実施例8

水8.5gと実施例1で得られたTi-1粉体20kg、さらに炭粉400g加えて混合し、ニーダー

例6に準じ触媒を調製した。得られた触媒のBET比表面積は60m²/gであった。

実施例7

実施例5〜6および比較例3〜4の各触媒につき、次のような方法で触媒活性試験を行なった。各触媒を格子状断面が25mm角、長さ500mmに切り出し、ステンレス製反応管に充填した。この反応管を電気炉で420℃に加熱し、下記組成の合成ガスを空間速度8,000hr⁻¹で触媒層に導入し、初期と4000hr耐久後の炭素燃化物除去率を測定した。また、触媒の軸方向の圧強度も初期と耐久後を測定し、触媒強度変化率(耐久後強度/初期強度)を求めた。得られた結果を表2に示す。

合成ガス組成

NO	200 ppm
NO ₂	200 ppm
SO ₂	10 ppm
O ₂	15 容積%
CO ₂	10 容積%
H ₂ O	10 容積%
N ₂	残り

でよく練り合わせた。これを直径5mm、長さ6mmの円柱状ペレットに押出成型して120℃で6時間乾燥した後、450℃で6時間焼成した。

このペレットに白金を含有量保持し、450℃で4時間焼成して、Ptを0.2wt%含有する触媒を得た。

実施例9

実施例1で得られたTi-1粉体に白金を含有し、よく混合後120℃で3時間乾燥し、450℃で4時間焼成し、Ptを1.5wt%含有する粉体を得た。このPt含有粉体に水を加え、ボールミルを用いてスラリーとした。これに市販の直径5mmの球状ムライト製阻体を浸漬し、表面に0.1mmの触媒層を持つペレット触媒を得た。

実施例10

実施例8および9で得られた触媒をそれぞれ、内径25mmのステンレス製反応管に充填し、100mm長さ、下記組成のフタル酸プラント防ガスを反応温度250℃で空間速度30,000hr⁻¹で導入した。一酸化炭素と炭化水素の初期と8,000hr耐久後の

例
比較例 5

完全酸化率を測定した。結果を表 3 に示す。

フタル酸アランチ排ガス試験

CO	5 0 0 0 ppm
メレイン酸	7 0 0 ppm
フタル酸	1 0 0 ppm
フタルデヒドリン	4 0 0 ppm
SO ₂	2 0 0 ppm
O ₂	1 5 %
H ₂ O	5 %
H ₂	痕 量

表 3

	CO 完全酸化率 (%)		HC 完全酸化率 (%)	
	初期	8000hr 後	初期	8000hr 後
実施例 8 触媒	99	99	99	99
実施例 9 触媒	99	99	99	99

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl.⁷
B 01 J 23/34 A 8017-4C
23/40 A 8017-4C
35/04 3 0 1 K 6339-4C
庁内整理番号

優先権主張 ④昭 63(1988)11 月 28 日 ⑤日本(JP) 特 昭 63-288297

④発 明 者 佐 野 邦 夫 兵庫県姫路市緑千区興浜字西沖 992 番地の 1 日本触媒化
学工業株式会社触媒研究所内
⑤発 明 者 井 上 明 兵庫県姫路市緑千区興浜字西沖 992 番地の 1 日本触媒化
学工業株式会社触媒研究所内